

10/070321
PCT/JP00/05958
01.09.00

JP00/5958
日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 OCT 2000	
WIPO	PCT

EKU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月 3日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第250861号

出願人
Applicant(s):

日本曹達株式会社

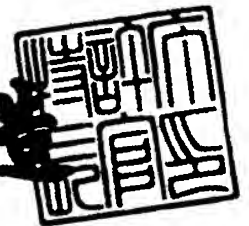
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3080849

【書類名】 特許願

【整理番号】 99YM36

【提出日】 平成11年 9月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 12/24

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達株式会社
 機能製品研究所内

 【氏名】 松本 仁志

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 12-8 日本曹達株式会社
 千葉工場生産技術研究所内

 【氏名】 信原 幸和

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 12-8 日本曹達株式会社
 千葉工場生産技術研究所内

 【氏名】 君塚 新一

【特許出願人】

 【識別番号】 000004307

 【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

 【代表者】 槻橋 民普

【代理人】

 【識別番号】 100107984

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 廣田 雅紀

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 044347

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700920

【プルーフの要否】 要

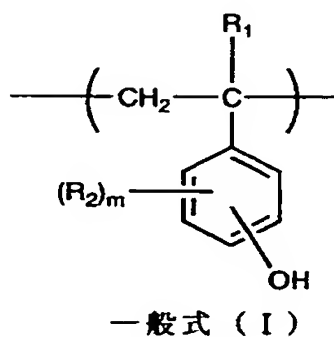
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルケニルフェノール系共重合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

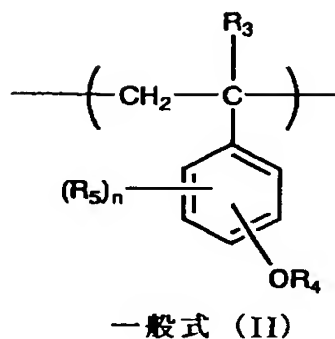
【請求項 1】 一般式 (I)

【化 1】



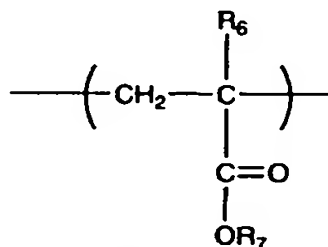
(式中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_2 は、 $\text{C}1 \sim \text{C}5$ のアルキル基を表し、 m は0、1又は2を表す。)で表される繰り返し単位及び一般式 (II)

【化 2】



(式中、 R_3 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_4 は、酸脱離・分解基を表し、 R_5 は $\text{C}1 \sim \text{C}5$ のアルキル基を表し、 n は0、1又は2を表す。)で表される繰り返し単位を含む成分 (A) と、一般式 (III)

【化 3】



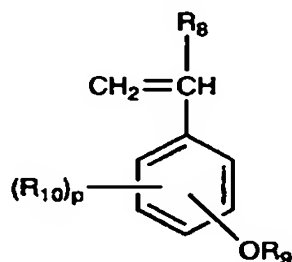
一般式 (III)

(式中、 R_6 は水素原子又はメチル基を表し、 R_7 は、 t -ブチル基を有する酸脱離・分解基を表す。)で表される繰り返し単位を含む成分(B)とが、(A)－(B)型にブロック結合している共重合体において、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が、1.00～1.50の範囲であり、かつカルボン酸残基を有しないことを特徴とするアルケニルフェノール系共重合体。

【請求項2】 重量平均分子量が、1,000～100,000であることを特徴とする請求項1に記載のアルケニルフェノール共重合体。

【請求項3】 アルキル金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、フェノール残基の水酸基が保護された下記一般式(IV)

【化 4】

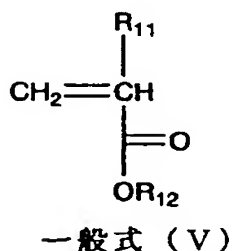


一般式 (IV)

(式中、 R_8 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_9 は、酸脱離・分解基を表し、

R₁₀はC 1～C 5のアルキル基を表し、pは0、1又は2を表す。)で表される化合物を重合させた後、あるいは、一般式(IV)で表される化合物とビニル芳香族化合物を共重合させた後、下記一般式(V)

【化5】



(式中、R₁₁は水素原子又はメチル基を表し、R₁₂は、t-ブチル基を有する酸脱離・分解基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸エステルとを共重合させて得られるブロック共重合体から、フェノール性水酸基の保護基を酸性試剤を用い、所定の量だけ脱離・分解させることを特徴とする請求項1又は2記載のアルケニルフェノール系共重合体の製造方法。

【請求項4】 フェノール性水酸基の保護基を酸性試剤を用い、所定の量だけ脱離・分解させる工程を、60℃未満で行うことを特徴とする請求項3記載のアルケニルフェノール系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、従来知られていない狭分散性アルケニルフェノール系共重合体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、アルケニルフェノール単位、アルケニルフェニルエーテル単位、及び(メタ)アクリル酸エステル単位とを必須構成単位とする狭分散性であり、構造の制御されたアルケニルフェノール系共重合体及びその製造方法に関する。本発明のアルケニルフェノール系共重合体は、エキシマレーザー用レジスト材料としての利用が期待されるものである。

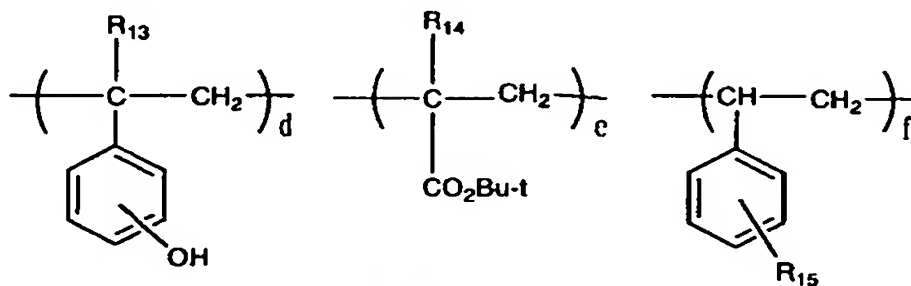
【0002】

【従来の技術】

従来、レジスト材料として有用なアルケニルフェノール系共重合体はよく知られている。例えば、特開平4-211258号公報、特開平7-209868号公報、特開平7-49569号公報、特開平9-160244号公報、及び特開平11-125907号公報には、一般式(I)、一般式(II)、及び一般式(III)で表される繰り返し単位を含むランダム共重合体が記載されている。また、特開平11-125907号公報には、(A)(イ)酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を構成成分とするポジ型感放射線性樹脂組成物が記載されており、該樹脂成分として、下記(VI)式(式中、 R_{13} 及び R_{14} は相互に独立に水素原子またはメチル基を表し、 R_{15} は水素原子、 t -ブトキシ基等を表す。)で表される各構成単位のランダム共重合体あるいはブロック共重合体が記載されている。

【0003】

【化6】



一般式 (VI)

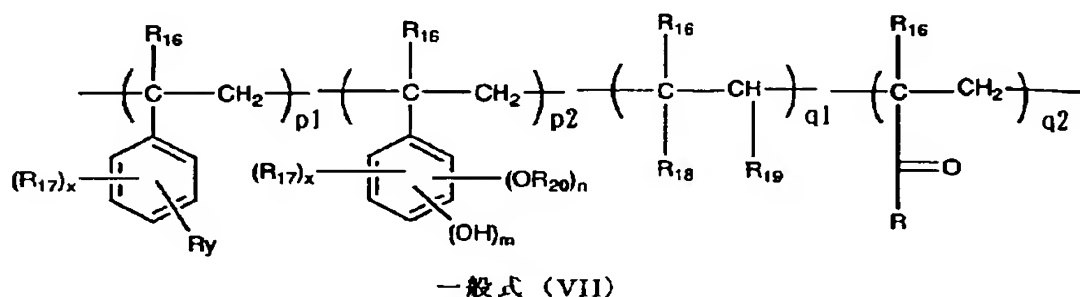
【0004】

また、特開平10-265524号公報には、下記一般式(VII)(式中、 R は、水酸基又は OR_{20} 基を示し、 R_{20} は酸不安定基を表す。)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の R で示されるフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の1部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間で $C-O-C$ 基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量がフェノ

ール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を越え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物が記載されている。

【0005】

【化7】

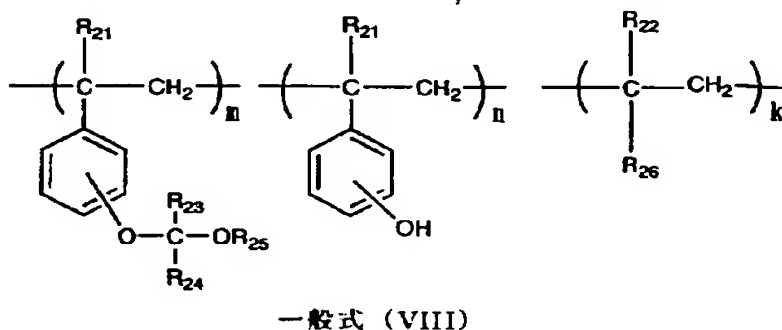


【0006】

そしてまた、特開平10-53621号公報には、下記一般式(VIII)(式中、 R_{21} は水素原子又は低級アルキル基を表し、 R_{23} 及び R_{24} は水素原子又はハロゲンで置換されていてもよいアルキル基等を表し、 R_{25} はハロゲンで置換されていてもよいアルキル基等を表し、 R_{26} は、アルキル基で置換されていてもよいカルボキシル基等を表す。)で表される構造を有し、分散度が1以上1.5未満のポリマーが記載されている。

【0007】

【化8】



【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ポリp-ヒドロキシスチレン等に代表されるアルケニルフェノール類のホモポ

リマーやコポリマーは、化学増幅型・エキシマーレーザー用レジスト材料として有用なものであり、中でも、ヒドロキシスチレン類とアクリル酸エステル類からなる共重合体を用いたレジストは、高解像度化が可能ないわゆる ESCAP 型レジストとして知られている。

【0009】

この分野での高解像度化技術の進歩はめざましく、常により高解像度化が求められている。更なる高解像度を実現するために望まれている ESCAP 型ポリマーの構造としては、アルケニルフェノール部分の一部に露光時に発生する酸によって脱離・分解可能な保護基を有する構造であり、しかも、分子量分布が狭く、構造が制御されたものが望まれている。このような構造にすることにより、レジスト組成の光酸発生剤から発生する酸の不必要な過剰な拡散を抑制し、フェノール性水酸基やカルボキシル基の過剰なアルカリ現像液に対する溶解性を抑制する効果によって、さらなる高解像度化に寄与するレジスト材料になるものと期待される。

【0010】

このような構造で従来報告されている多くの ESCAP 型ポリマーの多くは、ラジカル重合で合成されており、その分散度 (M_w/M_n) は 1.50 以上であり満足のいくものではなかった。また、前記特開平 10-265524 号公報には、分子量分布の狭い構造制御された ESCAP 型ポリマーが記載されているものの、保護基としてのエステル部分がメチル基のような酸に対して脱離しない基であったり、カルボン酸残基を有するものであり、このようなエステル部分の構造は露光部分と未露光部分のアルカリ現像液に対する溶解度の差を実現しにくく、満足のいくものではない上に、上記保護基を水酸基又はカルボン酸基に対して後から部分的に導入する方法を採用しているため、特にポリマー中におけるカルボン酸部分を完全に保護することは困難であるという問題を有していた。

【0011】

前記特開平 11-125907 号公報には、ランダム共重合体あるいはブロック共重合体が記載されているものの、それら重合体の合成方法や分子量分布についての記載がなく、また、前記特開平 10-53621 号公報には、分散度の小

さい ESCAP 型ポリマーが記載されているものの、具体的に記載されているのはランダム共重合体のみであり、高解像度のレジスト材料としては満足のいくものではなかった。

【0012】

本発明の課題は、酸により選択的かつ部分的にフェノール性水酸基の保護基が脱離・分解され、カルボン酸残基を含まない構造の制御された狭分散性 ESCAP 型ポリマーを提供することにある。

【0013】

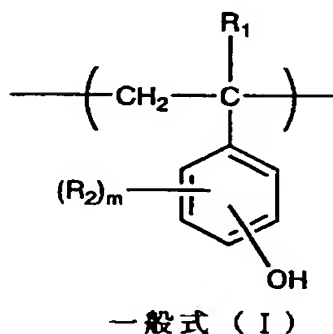
【課題を解決しようとする手段】

本発明者らは、前記課題を達成すべく鋭意研究した結果、フェノール性水酸基が保護されたアルケニルフェノール類あるいは該アルケニルフェノール類とビニル芳香族化合物と、(メタ)アクリル酸エステルとからなるブロック共重合が、酸により選択的かつ部分的にフェノール性水酸基の保護基を脱離・分解させることができることを見出し、前記ブロック共重合体から分子量分布が狭く、かつ構造の制御されたアルケニルフェノール系共重合体を合成することができることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0014】

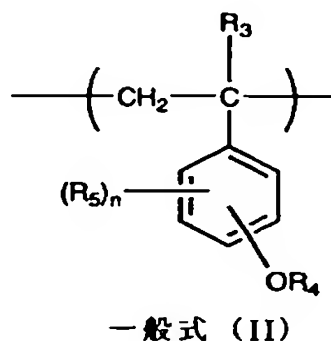
すなわち本発明は、一般式 (I)

【化9】



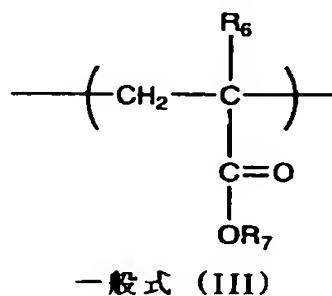
(式中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_2 は、C1～C5のアルキル基を表し、 m は0、1又は2を表す。)で表される繰り返し単位及び一般式 (II)

【化 10】



(式中、 R_3 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_4 は、酸脱離・分解基を表し、 R_5 はC 1～C 5のアルキル基を表し、 n は0、1又は2を表す。)で表される繰り返し単位を含む成分(A)と、一般式(III)

【化 11】

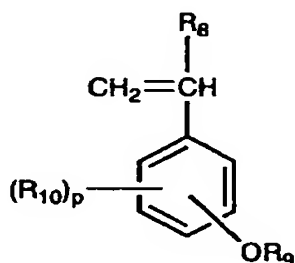


(式中、 R_6 は水素原子又はメチル基を表し、 R_7 は、 t -ブチル基を有する酸脱離・分解基を表す。)で表される繰り返し単位を含む成分(B)とが、(A)－(B)型にブロック結合している共重合体において、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が、1.00～1.50の範囲であり、かつカルボン酸残基を有しないことを特徴とするアルケニルフェノール系共重合体や、重量平均分子量が、1,000～100,000であることを特徴とする上記アルケニルフェノール共重合体に関する。

【0015】

また本発明は、アルキル金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、フェノール残基の水酸基が保護された下記一般式 (IV)

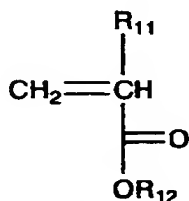
【化 1 2】



一般式 (IV)

(式中、 R_8 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_9 は、酸脱離・分解基を表し、 R_{10} はC 1～C 5のアルキル基を表し、 p は0、1又は2を表す。) で表される化合物を重合させた後、あるいは、一般式 (IV) で表される化合物とビニル芳香族化合物を共重合させた後、下記一般式 (V)

【化 1 3】



一般式 (V)

(式中、 R_{11} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{12} は、 t -ブチル基を有する酸脱離・分解基を表す。) で表される(メタ)アクリル酸エステルとを共重合させて得られるブロック共重合体から、フェノール性水酸基の保護基を酸性試剤を用い、所定の量だけ脱離・分解させることを特徴とする前記アルケニルフェノール系共重合体の製造方法や、フェノール性水酸基の保護基を酸性試剤を用い、所定の量だけ脱離・分解させる工程を、60℃未満で行うことを特徴とする上記アルケニルフェノール系共重合体の製造方法に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】

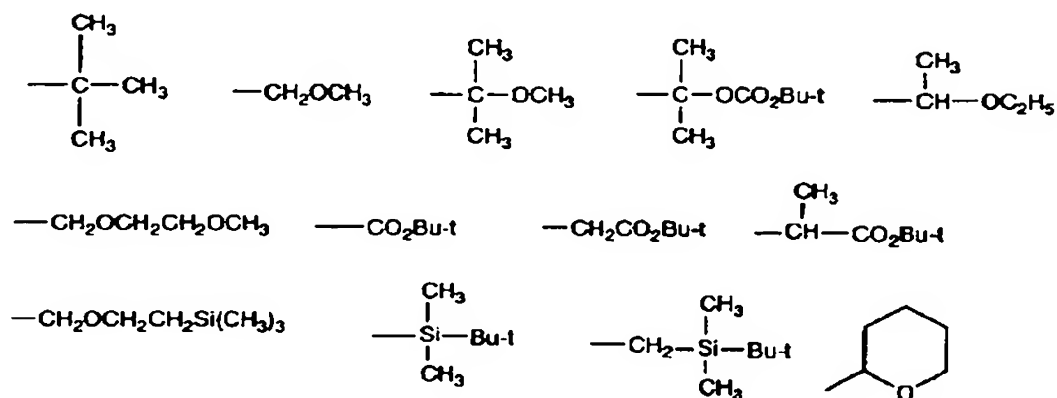
本発明の「一般式 (I) で表される繰り返し単位」において、式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表す。 R_2 は C 1 ~ C 5 のアルキル基を表し、かかる C 1 ~ C 5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等を具体的に例示することができる。m は 0、1 又は 2 を表す。また、水酸基 (OH 基)、 R_2 の置換位置は特に限定されないが、水酸基はアルケニル基のパラ位が好ましい。

【0017】

本発明の「一般式 (II) で表される繰り返し単位」において、 R_3 は水素原子又はメチル基を表す。 R_4 は酸脱離・分解基、すなわち酸により脱離及び／又は分解する基を表し、かかる酸脱離・分解基としては、下記式等で示すような官能基を具体的に例示することができる。

【0018】

【化 14】



【0019】

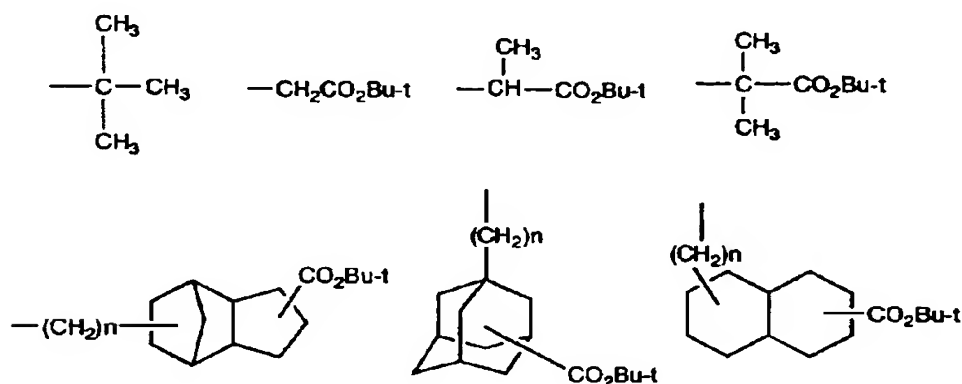
また、 R_5 は C 1 ~ C 5 のアルキル基を表し、かかる C 1 ~ C 5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等を具体的に例示することができる。n は 0、1 又は 2 を表す。また、アルコキシ基 (OR_4 基)、 R_5 の置換位置は特に限定されないが、アルコキシ基 (OR_4 基) はアルケニル基のパラ位が好ましい。

【0020】

本発明の「一般式 (III) で表される繰り返し単位」において、 R_6 は水素原子又はメチル基を表す。また、 R_7 は、*t*-ブチル基を有する酸脱離・分解基を表し、かかる *t*-ブチル基を有する酸脱離・分解基としては、下記式 (式中、 n は0又は1を表す。) 等で示すような官能基を具体的に例示することができる。

【0021】

【化15】



【0022】

本願発明の重合体には必要に応じて、一般式 (I) ~ 一般式 (III) で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含めることができる。この繰り返し単位としては、一般式 (I) ~ 一般式 (III) に対応する単量体と共重合可能な2重結合を有する化合物から得られる繰り返し単位であれば特に制限されないが、スルホン酸基、カルボキシル基、フェノール水酸基等の酸性置換基を有しない繰り返し単位が好ましく、該繰り返し単位に対応する単量体としては、ビニル基含有化合物、(メタ)アクリル基含有化合物等を例示することができる。

【0023】

上記ビニル基含有化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等の芳香族ビニル化合物、ビニルピリジン等のヘテロ原子含有芳香族ビニル化合物、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトン化合物、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物、ビニルピロリドン、ビニルラクタム等のヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物等を具体

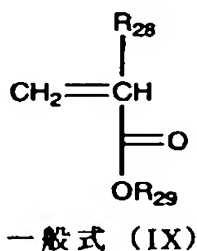
的に例示することができる。

【0024】

また、上記（メタ）アクロイル基含有化合物としては、下記一般式（IX）（式中、 R_{28} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{29} はC1～C12のアルキル基、C3以上の脂環式骨格を有する炭化水素基、ヘテロ原子を含有するC2以上の脂環式骨格を有する炭化水素基、又はヘテロアリール基を表す。）で表される（メタ）アクリル酸エステル又は（メタ）アクリロニトリル等を例示することができる。

【0025】

【化16】

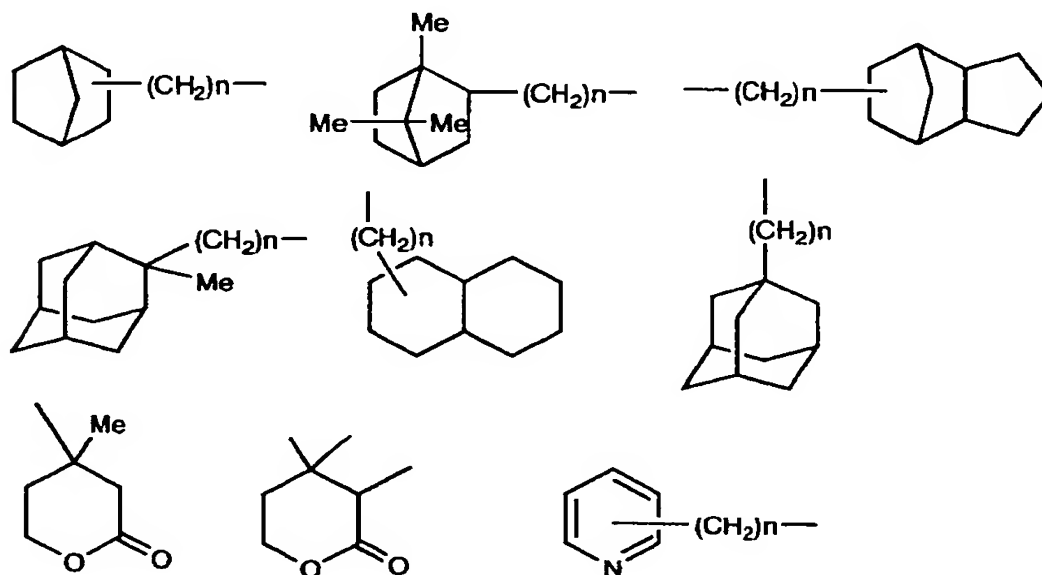


【0026】

一般式（IX）における R_{29} としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等又は下記式（式中、*n*は0又は1を表す。）で表される官能基を具体的に例示することができる。

【0027】

【化 17】



【0028】

これらビニル基含有化合物や（メタ）アクロイル基含有化合物は、1種又は2種以上の混合物として使用することができ、またこれらビニル基含有化合物や、（メタ）アクロイル基含有化合物から得られる繰返し単位は、一般式（I）～一般式（III）に示される繰返し単位とランダムに又はブロックで共重合して本発明のアルケニルフェノール共重合体に含有させることができる。例えば、一般式（I）で表される繰返し単位及び一般式（II）で表される繰返し単位を含む成分（A）として、単量体としてのスチレン、 α -メチルスチレン等に対応する繰返し単位をも含む成分（A）を例示することができる。

【0029】

本発明のアルケニルフェノール共重合体は、前記一般式（I）、一般式（II）で表されるアルケニルフェノールの繰返し単位を含む成分（A）と、一般式（III）で表される（メタ）アクリル酸エステルの繰返し単位を含む成分（B）とが、（A）-（B）型にブロック共重合していることを特徴とする。かかる本発明のアルケニルフェノール共重合体として、具体的に以下のものを例示することができる。

【0030】

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]

ポリ[p-tert-ブトキシ- α -メチルスチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]

ポリ[m-tert-ブトキシスチレン/m-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル/アクリル酸t-ブチル]

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル/(メタ)アクリル酸イソボニル]

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル/(メタ)アクリル酸t-ブチル]

ポリ[p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブトキシカルボニルメチル]

ポリ[p-(テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-(テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/スチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]

【0031】

本発明のアルケニルフェノール共重合体の分散度を表す重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) は、1.00~1.50の範囲であり、好ましくは1.00~1.20の範囲である。また、重量平均分子量 (M

w) は、1,000~100,000、特に1,000~30,000の範囲が好ましい。そして、成分(A)と成分(B)のモル分率の比[(A)/(B)]は、95/5~5/95の範囲、特に95/5~70/30の範囲が好ましい。

【0032】

本発明のアルケニルフェノール共重合体の製造方法において用いられる一般式(IV)で表される化合物における、 R_8 は水素原子又はメチル基を、 R_9 は酸脱離・分解基を、 R_{10} はC1~C5のアルキル基を表し、pは0、1又は2を表す。 R_9 は一般式(II)中の R_4 に、 R_{10} は一般式(II)中の R_5 に対応し、具体的な例は前述したとおりである。

【0033】

一般式(IV)で表される化合物として具体的には、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシ- α -メチルスチレン、m-tert-ブトキシスチレン、m-tert-ブトキシ- α -メチルスチレン、p-(テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン、p-(テトラヒドロピラニルオキシ)- α -メチルスチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、p-(1-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレン等を例示することができ、これらは一種単独又は二種以上の混合物として使用できる。

【0034】

本発明のアルケニルフェノール共重合体の製造方法において用いられるビニル芳香族化合物としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、1,3-ブチルスチレン等を挙げることができ、これらは一種単独又は二種以上の混合物として使用することができる。

【0035】

本発明のアルケニルフェノール共重合体の製造方法において用いられる一般式(V)で表される(メタ)アクリル酸エステルにおける、 R_{11} は水素原子又はメチル基を、 R_{12} は酸により脱離・分解し得るtert-ブチル基を有する基を表す。 R_{12} は一般式(III)中の R_7 に対応し、具体的な例は前述したとおりである。一般式(V)で表される化合物として具体的には、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、

(メタ) アクリル酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-*t*-ブチトキシカルボニルメチル等を例示することができ、これらは一種単独又は二種以上の混合物として使用することができる。

【 0 0 3 6 】

本発明のアルケニルフェノール系共重合体の製造は、まず、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤として、前記一般式 (IV) で表される化合物単独、あるいは一般式 (IV) で表される化合物とビニル芳香族化合物でアニオン重合を行い、ついで反応系に前記一般式 (V) で表される (メタ) アクリル酸エステルを添加するブロック共重合反応により行われる。この反応は通常、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、有機溶媒中において、 $-100 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で行われ、好ましくは $-100 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $-100 \sim -20^{\circ}\text{C}$ で行われる。

【 0 0 3 7 】

上記アニオン重合法に用いられる重合開始剤における、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等を例示することができ、有機アルカリ金属としては、上記アルカリ金属のアルキル化物、アリル化物、アリール化物等を使用することができ、これらは一種単独又は二種以上組み合わせて使用することもできる。そして、有機アルカリ金属としては、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムビフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムナフタレン、 α -メチルスチレンナトリウムジアニオン、1, 1-ジフェニルヘキシルリチウム、1, 1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム等を具体的に挙げるができる。

【 0 0 3 8 】

上記重合反応に用いられる有機溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタンとの脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類の他、アニソール、ヘキサメチルホスホルアミド等のアニオン重合において通常使用される有機溶媒を挙げることができ、これ

らは一種単独又は二種以上の混合溶媒として使用することができる。特に、極性溶媒と非極性溶媒の組み合わせが好ましく、更にエーテル類と芳香族もしくは脂肪族の炭化水素の組み合わせが好ましい。

【0039】

また、(メタ)アクリル酸エステルを添加して共重合を行う際、鉍酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩を添加することにより重合反応を制御することができる。鉍酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩として、特に塩化リチウムが好ましい。

【0040】

このようにして得られた共重合体からフェノール性水酸基の保護基を酸性試剤を用いて所定量脱離・分解させ、アルケニルフェノール骨格を生成せしめる。この脱離・分解反応に使用される溶媒としては、前記重合反応で例示した溶媒のほか、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の多価アルコール誘導体類、水などの一種単独又は二種以上の混合溶媒を例示することができる。

【0041】

用いられる酸性試剤としては特に制限されないが、具体的には、塩酸、硫酸、塩化水素ガス、リン酸、臭化水素酸、p-トルエンスルホン酸、1,1,1-トリフロロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、一般式 XHSO_4 (式中、XはLi、Na、K等のアルカリ金属を表す。)で示される重硫酸塩などの酸性試剤を例示することができる。用いる量は、触媒量で十分であるが、通常各ユニットのモル分率、各ユニットの分子量よりポリマー全体の平均分子量を求め、ポリマーの全重量、平均分子量、及びモル分率より各ユニットのモル数を求め、アルケニルフェノールユニット部のモル数に対して0.1～3当量、好ましくは0.1～1当量の範囲である。

【0042】

保護基の脱離反応は、通常、室温～150℃の温度で行われる。しかし、フェノール水酸基の脱保護に際して、(メタ)アクリル酸エステル部の加水分解を制御するためには、室温～70℃未満、好ましくは室温～60℃未満、更に好まし

くは30℃～50℃の範囲で行われる。但し、(メタ)アクリル酸エステル部にC7以上の脂環族基、又は脂環族基を有するアルキル等の嵩高い置換基を有する場合、60℃以上で反応を行ってもエステル部の加水分解を制御することができる。

【0043】

また、脱保護反応において、溶媒の種類と濃度、触媒の種類と添加量、および反応温度を適当に組み合わせることにより、(メタ)アクリル酸エステル部の加水分解及びフェノール性水酸基の脱保護を制御することができる。例えば、反応初期、60℃に温度を保って反応を行い、所定量の80～90%を脱離した後、反応温度を下げ、必要に応じて水を添加して酸濃度を調節することで、脱離反応速度を制御することができ、この結果所定量に対して±1%前後の精度で目的物を得ることができる。

【0044】

保護基を希望所定量だけ脱離させるために、逐次反応を追跡し、所定の量を脱離したところで反応を停止させる。反応を追跡する手段として、IRスペクトル、又はポリマーの溶解度の変化を測定する方法等を例示することができる。

【0045】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。但し、本発明の範囲は、下記実施例により何ら制限を受けるものではない。

【0046】

実施例1

窒素雰囲気下において、テトラヒドロフラン (THF) 1500gを-60℃に保持し、n-ブチルリチウム (NBL) 30mmolを加え攪拌下、p-tert-ブトキシスチレン (PTBST) 0.8molとスチレン (St) 0.2molの混合物を1時間かけて滴下し、さらに反応を1時間継続し、ガスクロマトグラフィー (GC) により反応完結を確認した。次いで、t-ブチルメタクリレート (t-BMA) 0.5molを30分かけて滴下し、さらに反応を1時間継続してGCにより反応完結を確認し、反応系にメタノールを加えて反応を停止させた

。反応液を多量のメタノール中に投入してポリマーを析出させ、ろ過、洗浄後、60℃で5時間減圧乾燥して白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、99.5%であった。

【0047】

このポリマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析を行ったところ、 $M_n = 8,600$ 、 $M_w/M_n = 1.17$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C NMRにより求めた共重合比率は、PTBST単位/St単位/t-BMA単位 = 0.8/0.2/0.5（モル比）であった。これらのことから、共重合反応は何ら副反応を生ずることなく進行し、設定通りの共重合体を得られたことを確認した。

【0048】

次に、得られたポリマー10gをTHF/エタノール = 4/1（重量比）の混合溶媒に溶解して25%溶液とし、40℃に加熱した後、濃塩酸3gを反応系に加えて脱ブチル化反応を開始した。そして、逐次、反応系から少量採取し、IRスペクトルを測定して反応を追跡し、脱離が所定量に達したことを確認し、速やかに反応系を氷水浴で冷却した後、反応液を多量の水中に投入してポリマーを析出させ、ろ過、洗浄後、60℃で5時間減圧乾燥して白色粉体状のポリマー7.7gを得た。

【0049】

このポリマーのGPC分析を行ったところ、 $M_n = 7900$ 、 $M_w/M_n = 1.16$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C NMRにより求めた共重合比率は、PTBST単位/ビニルフェノール（PHS）単位/St単位/t-BMA単位 = 0.4/0.4/0.2/0.5（モル比）であった。

【0050】

【発明の効果】

本発明によると、アニオン重合法を用い、水酸基の保護されたアルケニルフェノールと（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体を合成し、選択的にフェノール水酸基を脱離することで構造制御され、しかも、狭分散性であり、部分的にフェノール水酸基が保護された、KrFシキシマレーザー用レジスト材料として従

来よりも優れた解像能力を有する E S C A P 型アルケニルフェノール共重合体を合成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸により選択的かつ部分的にフェノール性水酸基の保護基が脱離・分解され、カルボン酸残基を含まない構造の制御された、狭分散性であり、優れた解像能力を有する化学増幅型・エキシマーレーザー用レジスト材料としての ESCAP 型ポリマーを提供すること。

【解決手段】 アニオン重合法を用い、フェノール性水酸基が保護されたアルケニルフェノール類あるいは該アルケニルフェノール類とビニル芳香族化合物と、（メタ）アクリル酸エステルとからなるブロック共重合体から、フェノール性水酸基の保護基を、酸性試剤を用い所定の量だけ脱離・分解させることを特徴とする、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）が、1.00～1.50 の範囲であり、かつカルボン酸残基を有しないアルケニルフェノール系共重合体を合成する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004307]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
氏 名 日本曹達株式会社

